

Best Available Copy

⑤

Int. Cl. 2:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 L 33/02

C 08 J 9/06

C 08 J 9/14

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördenangebot

DE 27 26 260 A 1

⑩

Offenlegungsschrift **27 26 260**

⑪

Aktenzeichen:

P 27 26 260.8

⑫

Anmeldetag:

10. 6. 77

⑬

Offenlegungstag:

21. 12. 78

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

⑭

Bezeichnung:

Schäumbares Polymermaterial

⑮

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

⑯

Erfinder:

Schröder, Günter, Dr., 6105 Ober-Ramstadt

DE 27 26 260 A 1

● 12. 78 809 851/232

8/80

DE 27 26 260 A 1

Patentansprüche

1. Schäumbares Polymerisat aus

- A) einem Mischpolymerisat aus mindestens 20 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren weiteren ungesättigten Monomeren,
- B) einem mit dem Mischpolymerisat (A) verträglichen Treibmittel

dadurch gekennzeichnet,

daß das Mischpolymerisat (A) 0,01 bis 5 Gew.-% Einheiten eines Metallsalzes der Acryl- und/oder Methacrylsäure enthält.

2. Schäumbares Polymermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat als weiteres Monomeres Acryl- und/oder Methacrylnitril enthält.

3. Schäumbares Polymermaterial nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Acryl- und/oder Methacrylsäure zu Acryl- und/oder Methacrylnitril zwischen 2 : 3 und 3 : 2 liegt.

4. Schäumbares Polymermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Treibmittel Formamid, Monoalkylformamid, Harnstoff, Dimethylharnstoff, Ameisensäure oder primäre aliphatische Monoalkohole mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül enthält.

5. Schäumbares Polymermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Metallsalz Einheiten eines Acryl- oder Methacrylsäuresalzes von Mg^{2+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , TiO^{2+} und/oder Pb^{2+} enthält.

6. Verfahren zur Herstellung eines schäumbaren Polymermaterials durch radikalische Polymerisation eines aus mindestens 20 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäure, einem oder mehreren weiteren ungesättigten Monomeren, einem mit dem Monomerengemisch und dem entstehenden Polymerisat verträglichen Treibmittel und einem radikalbildenden Initiator bestehenden Monomerengemisches, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerengemisch zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-% eines Metallsalzes der Acryl- und/oder Methacrylsäure enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Acryl- und/oder Methacrylsäuresalz in dem Monomerengemisch vor oder während der Polymerisation durch Umsetzung von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer Verbindung des Metallkations gebildet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Acetat, Formiat oder Acetylacetonat des mehrwertigen Kations eingesetzt wird.

Schäumbares Polymermaterial

Die Erfindung betrifft ein schäumbares Polymermaterial, das beim Erhitzen in einen Schaumstoff mit Polyacryl - oder Polymethacrylimidstruktur übergeht, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymermaterials.

Polyimidschaumstoffe sind als technische Produkte bekannt und z.B. in den GB-PS 1 078 425 und 1 045 229 und der DT-PS 1 817 156 beschrieben. Sie werden aus Polymerisaten der Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Mischpolymerisaten mit den Nitrilen oder Amiden dieser Säuren, die ein Treibmittel enthalten, bei Schäumtemperaturen von 170 bis 250° hergestellt. Während des Schäumprozesses geht das Ausgangsmaterial in ein weitgehend aus cyclischen Acryl- oder Methacrylimideinheiten aufgebautes Polymeres über. An dieser chemischen Umwandlung kann auch Ammoniak beteiligt sein, das beim Zerfall des Treibmittels, wie Harnstoff oder Formamid, freigesetzt wird. Die als Treibmittel zugesetzten Stoffe können gegebenenfalls eine dreifache Funktion erfüllen. Neben ihrer Hauptaufgabe, beim Erhitzen die zum Aufblähen erforderliche Gasmenge zu liefern, können sie als Ammoniakspender für die Vervollständigung der Umwandlung in Polyimide dienen. Schließlich bewirken einige der als Treibmittel verwendeten Stoffe, beispielsweise Formamid, eine Homogenisierung des Polymerisats, die eine wesentliche Voraussetzung für eine gleichmäßige Aufschäumung des Polymerisats in jeder Richtung des Raumes darstellt.

Wegen der wechselseitigen Abhängigkeit dieser Wirkungen von der Treibmittelmenge ist es nicht ohne weiteres möglich, über die Treibmittelmenge den Grad der Aufschäumung gezielt einzustellen. Es ist verhältnismäßig einfach, die Dichte des Schaumstoffes durch zusätzliche Mitverwendung von gegenüber der Imidbildung inerten Treibmitteln, wie Ameisensäure, weit herabzusetzen. Jedoch ist es schwierig, Schaumstoffe hoher Dichte durch Begrenzung der Treibmittelmenge zu erzeugen. Gerade diese sind wegen ihrer hohen mechanischen Festigkeit für viele Anwendungen besonders erwünscht. Unterhalb einer bestimmten, von der Polymerisatzzusammensetzung abhängigen Mindestmenge an Ammoniak bildenden Treibmitteln bleibt die Umwandlung in Polyimide unvollständig. In anderen Fällen entstehen bei Verwendung geringer Treibmittelmengen inhomogene Polymerisate, die sich beim Aufschäumen krümmen oder verwerfen, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Schäumbare Polymerisate aus 40 Gew.-Teilen Methacrylnitril, 60 Gew.-Teilen Methacrylsäure und wechselnden Mengen Formamid, 2 cm dicke Platten, Schäumtemperatur 215°

Formamidmenge in g auf 100 g Monomere	Dichte in kg/m ³	Beschaffenheit nach Aufschäumen bei 215°C
6	40	ebene Schaumstoffplatte
4	58	ebene Schaumstoffplatte
2,25	79	stark gekrümmte Schaum- stoffplatte

Der einfachste Weg zur Herstellung von Schaumstoffen unterschiedlicher Dichte besteht in der Variation der Schäumtemperatur, wobei die Dichte um so höher ist, je niedriger die Schäumtemperatur liegt. Um trotz der verminderten Schäumtemperatur eine möglichst weitgehende Imidbildung zu gewährleisten, muß die Schäumzeit heraufgesetzt werden. Dadurch

sinkt aber die Kapazität der Schäumvorrichtung. Außerdem erweisen sich die bei hohen Schäumtemperaturen hergestellten Schaumstoffe in ihren mechanischen Eigenschaften und in der Wärmeformbeständigkeit denen als überlegen, die bei niedriger Temperatur erzeugt worden sind.

Die Grenzen der Beeinflußbarkeit der Dichte durch die Schäumtemperatur gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor, die auf Untersuchungen an einem Polymerisat aus 28 Gew.-Teilen Methacrylnitril, 65 Gew.-Teilen Methacrylsäure und 8 Gew.-Teilen Formamid beruht.

Schäumtemperatur	Dichte
220°C	30 kg/m ³
180°C	60 kg/m ³
170°C	80 kg/m ³
150°C	kein Schaumstoff

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polymermaterial herzustellen, das sich durch Erhitzen auf eine hohe Schäumtemperatur in Polyimidschaumstoffe verhältnismäßig hoher Dichte umwandeln lässt, ohne dabei die Treibmittelmenge unter das Maß herabzusetzen, das zur Aufrechterhaltung der Homogenität bei der Polymerisation oder zur Bereitstellung der für die Imidbildung benötigten Ammoniakmenge erforderlich ist.

Erfindungsgemäß besteht ein solches schäumbares Polymermaterial aus

- A) einem Mischpolymerisat aus mindestens 20 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren weiteren ungesättigten Monomeren,
- B) einem mit dem Mischpolymerisat (A) verträglichen Treibmittel

und enthält als Bestandteil der Polymerisatkomponente A 0,01 bis 5 Gew.-% (bezogen auf A) eines Metallsalzes der Acryl- und/oder Methacrylsäure. Als Metallsalze kommen z.B. die Acrylate und/oder Methacrylate des Mg^{2+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , TiO^{2+} und/oder Pb^{2+} in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Mg^{2+} -, TiO^{2+} -, Zr^{4+} -, Cr^{3+} - und Zn^{2+} - Salze.

Die Wirkung dieser Metallsalze lässt sich als eine reversible ionische Vernetzung deuten. Sie führt schon in einem frühen Stadium der Polymerisation zur Gelbildung und verhindert dadurch Entmischungsvorgänge bei der Polymerisation. Man kann schon aus diesem Grunde kleinere Treibmittelmengen anwenden, als ohne Metallsalzzusatz allein aus Gründen der Homogenisierung erforderlich sind, oder man kann Treibmittel verwenden, die keine Homogenisierungswirkung ausüben, wie z.B. Harnstoff. Weiterhin hemmt die reversible Vernetzung den Schäumvorgang, so daß durch die Mitverwendung der Metallsalze entweder bei unveränderter Treibmittelmenge und Schäumtemperatur Schaumstoffe höherer Dichte oder bei erhöhter Schäumtemperatur Schaumstoffe von gleicher Dichte, aber verbesserten Eigenschaften entstehen, jeweils verglichen mit metallsalzfreien Produkten.

Bei Temperaturen zwischen 170 und 250°C werden die Polymerivate in Schaumstoffe umgewandelt, deren Dichte sich durch die Art und Menge des Metallsalzzusatzes im Bereich von etwa 30 bis 600 kg/m³ einstellen lässt. Selbst Dichten bis zu 900 kg/m³ konnten erzeugt werden, jedoch gehen bei so hohen Dichten die typischen Schaumstoffeigenschaften verloren.

Die Erfindung gestattet es, Schaumstoffe unterschiedlicher Dichte bei gleicher Schäumtemperatur und -dauer allein durch Variation der Metallsalzmenge herzustellen. Dadurch können z.B. die technisch wichtigsten Schaumstoffe mit Dichten von 30 bis 200 kg/m³ bei einer einheitlichen Schäumtemperatur

von 220 bis 240° mit optimalen mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

Der Einfluß eines Zusatzes von Chrom-methacrylat auf die Dichte von Schaumstoffen, die aus schäumbaren Polymerisaten aus 28 Gew.-% Methacrylnitril, 65 Gew.-% Methacrylsäure und 8 Gew.-% Formamid durch Erhitzen auf 190° bzw. 220° hergestellt worden sind, geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

Gehalt an Chrom-methacrylat in mMol/100 ml	Dichte	
	2 Std. bei 190° geschäumt	2 Std. bei 220° geschäumt
0	60	30
1	80	40
2	90	50
5	100	60
10	115	70

Aus den erfindungsgemäßen Polymerisaten lassen sich Schaumstoffe mit einer Wärmeformbeständigkeit bis zu 250° herstellen. So wurde ein aus Methacrylsäure und Methacrylnitril aufgebautes Polymerisat, das Chrom-methacrylat als Metallsalz und tert.-Butanol als Treibmittel enthielt, bei 220° zu einem Schaumstoff mit einer Dichte von 134 g/l und einer Wärmeformbeständigkeit von 243 bis 250°C expandiert. Ein ähnliches Polymerisat mit Propanol-2 als Treibmittel ergab bei 240°C einen Schaumstoff mit einer Dichte von 94 g/l und einer Wärmeformbeständigkeit von 220°. Dagegen ließen sich metallsalzfreie Polymerisate nur bei Temperaturen von höchstens 175 bis 180° zu vergleichbar hohen Dichten aufschäumen. Die Wärmeformbeständigkeit dieser Schaumstoffe lag infolge der niedrigen Schäumtemperatur, d.h. unvollständigen Umwandlung in Polymethacrylimid, nur bei 185 bis 190°C

Die erfindungsgemäß in dem Polymermaterial enthaltenen Salze brauchen nicht als solche bei der Herstellung des schäumbaren Materials eingesetzt werden, sondern man kann sie vor oder während der Polymerisation in dem zu polymerisierenden Gemisch aus der darin vorhandenen Acryl- oder Methacrylsäure und einem anderen Salz oder einer anderen Verbindung des gewählten Metalls entstehen lassen. So kann man die Metalle z.B. in Form ihrer Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Acetate, Formate, Acetylacetone einsetzen, vorausgesetzt, daß sie sich hinreichend schnell auflösen.

Aus der FR-PS 92 012 ist es schon bekannt, bei der Herstellung von Substanzpolymerisaten aus Methacrylsäure und Methacrylnitril ohne Treibmittel, die durch Erhitzen auf 150 bis 250° in nicht geschäumte Kunststoffe von hoher Erweichungstemperatur übergehen, Metallsalze der Methacrylsäure mitzuverwenden, wodurch die optische Klarheit verbessert und Verwerfungen beim Erhitzen vermieden werden. Daraus konnte nicht geschlossen werden, daß ein treibmittelhaltiges, schäumbares Material von ähnlicher Polymerisatzzusammensetzung die Herstellung von Schaumstoffen mit erhöhter Dichte gestatten würde.

Am Aufbau des Polymerisats sind neben wenigstens 20 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäure vorzugsweise Acryl- und/oder Methacrylnitril beteiligt, wobei das bevorzugte Mengenverhältnis Säure/Nitril zwischen 2 : 3 und 3 : 2 liegt. Weitere Comonomere, die am Aufbau des Polymerisats beteiligt sein können, sind Acryl- und Methacrylamid und die niederen Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure (mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest).

Als Treibmittel für die Herstellung von Imidschaumstoffen sind z.B. Harnstoff, Dimethylharnstoff, Formamid, Monomethylformamid, Ameisensäure und aliphatische Alkohole mit 3 bis 8 C-Atomen

geeignet. Sie werden dem Polymerisat bei der Herstellung in Mengen von etwa 2 bis 10 Gew.-% einverleibt. Wie schon erwähnt, kann ihre Menge nicht ohne weiteres zur Steuerung der Dichte verändert werden, weil der gleichzeitige Schäum- und Imidisierungsprozeß in vielfältiger Hinsicht von der Art und Menge des entwickelten Treibgases abhängt. Wenn der Stickstoffgehalt des Polymerisats für die Imidbildung im gewünschten Umfang nicht ausreicht, werden allein oder überwiegend die beim Erhitzen Ammoniak abspaltenden Treibmittel mit Amidstruktur eingesetzt.

Die Herstellung des schäumbaren Polymermaterials erfolgt in an sich bekannter Weise durch Polymerisation in Substanz, indem man das Gemisch aus Monomeren, Treibmitteln, den erfindungsgemäß eingesetzten Metallsalzen oder ihren Vorläufern und gegebenenfalls weiteren Zusätzen unter der Einwirkung eines radikalbildenden Initiators, vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 120° polymerisieren läßt. Zweckmäßig ist die Polymerisation in Form von 1 bis 3 cm dicken Platten, die sich zu entsprechend größeren Schaumstofftafeln expandieren lassen. Als Radikalbildner sind z.B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat oder Azobisisobutyronitril geeignet.

Da mit der Dichte der Schaumstoffe die Druckfestigkeit und andere mechanische Eigenschaften, zum Teil sogar überproportional, zunehmen, haben die erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffe ihrer höheren Dichte entsprechend gute mechanische Eigenschaften. Sie eignen sich besonders für die Herstellung hochwertiger Leichtbaustoffe oder Sandwichelemente mit hoher Belastbarkeit und Knicksteifigkeit.

Beispiele 1 - 17

100 ml einer äquimolaren Mischung von Methacrylsäure und Methacrylnitril wurden mit 10 ml Propanol-2 als Treibmittel versetzt. Diesen Lösungen wurde jeweils 0,003 - 0,01 Mol des entsprechenden Metallsalzes zugesetzt (s. Tabelle I). Nach Zugabe von 0,1 Gew.-% tert.-Butylperpivalat und 0,05 Gew.-% Dibenzoylperoxid wurde in abgeschmolzenen, evakuierten Ampullen bei 50° polymerisiert. Nach 24 Std. wurde 1 Std. bei 60 - 100°C und 1 Std. bei 100°C nachpolymerisiert. Geschäumt wurde 2 Std. bei 200°C bzw. 2 Std. bei 220°C.

Tabelle I

Beispiele	Metallsalz Kation	Anion	Konzentration [Mol/100 ml]	Dichte nach Schäumen bei 200° [g/l]	Dichte nach Schäumen bei 220° [g/l]
1	Mg ²⁺	meth ¹⁾	0,01	-	35
2	Al ³⁺	acac ²⁾	0,008	-	110
3	K ⁺	meth	0,01	-	110
4	TiO ²⁺	acac	0,009	-	160
5	Cr ³⁺	meth	0,01	-	87
6	Mn ²⁺	acetat	0,01	190	-
7	Mn ³⁺	acac	0,01	25	-
8	Co ²⁺	acetat	0,01	80	31
9	Cu ²⁺	acac	0,003	50	25
10	Zn ²⁺	meth	0,006	-	35
11	Zr ⁴⁺	acac	0,01	620	210
12	Ce ²⁺	meth	0,01	230	28
13	Sn ⁴⁺	acetat ³⁾	0,01	35	18
14	Ce ³⁺	meth	0,01	75	75
15	Pb ²⁺	acetat	0,01	170	25
16	Pb ⁴⁺	acetat	0,008	75	42
17	Bi ³⁺	Acetat	0,003	-	20

1) meth = methacrylat

2) acac = acetylacetone

3) Tributyl-zinn-acetate

Beispiele 18 - 27

Die Durchführung war analog den Beispielen 1 - 17, nur wurden als Treibmittel 8 ml tert.-Butanol und 2 ml Wasser verwendet.

Tabelle II

Beispiele	Metallsalz Kation Anion	Konzentration [Mol/100 ml]	Dichte nach Schäumen bei 200° [g/l]	Dichte nach Schäumen bei 220° [g/l]
18	- -	-	85	36
19	Mg ²⁺ meth ¹⁾	0,01	-	60
20	K ⁺ meth	0,01	200	47
21	TiO ²⁺ acac ²⁾	0,009	260	100
22	Cr ³⁺ meth	0,01	250	97
23	Co ²⁺ acetat	0,01	-	38
24	Zn ²⁺ meth	0,01	-	55
25	Zr ⁴⁺ acac	0,01	170	67
26	Cd ²⁺ meth	0,01	155	47
27	Bi ³⁺ acetat	0,0013	-	45

1) meth= methacrylat

2) acac= acetyllycetonat

Beispiel 28

Eine Mischung aus 1300 ml Methacrylsäure, 1300 ml Methacrylnitril, 65 g Chro₃-III-dimethacrylat-hydroxiol, 208 ml tert.-Butanol und 52 ml Wasser wurde mit 0,1 Gew.-% tert.-Butylperpivalat und 0,05 Gew.-% Dibenzoylperoxid versetzt und in einer Glaskammer in 1 cm Schichtdicke bei 45°C 48 Std. polymerisiert.

Anschließend wurde 2 Std. bei 50-100°C und 2 Std. bei 100°C nachpolymerisiert. Geschäumt wurde 2 Std. bei 220°C.

Dichte: 134 kg/m³

Druckfestigkeit: 5,0 N/mm²

Wärmeformbeständigkeit 246°C

Wasseraufnahme: 16,6 Gew.-% nach 7 Tagen
(in dest. H₂O bei 23°C)

Zum Vergleich Werte des handelsüblichen Polymerisats (mit Formamid bei 175 - 180°C geschäumt),

Dichte: 130 kg /m³

Druckfestigkeit: 3,8 - 4,1 N/mm²

Wärmeformbeständigkeit: 185°C

Wasseraufnahme: 43 Gew.-% nach 7 Tagen.

Beispiele 28 - 31

Zu je 100 ml eines Monomerengemisches aus 23 Gew.-Teilen Methacrylnitril, 65 Gew.-Teilen Methacrylsäure mit einem Gehalt von 3 Gew.-Teilen Formamid, 0,1 Gew.-Teilen tert.-Butylperpivalat und 0,05 Gew.-Teilen Dibenzoylperoxid wurde Chrom-di-methacrylat-hydroxid in Mengen von 0,001 bis 0,01 Mol zugegeben. Polymerisiert wurde in zugeschmolzenen Glasampullen bei 42°C. Nach zweistündiger Endpolymerisation bei 100°C wurden die Proben 2 Std. bei 190°C bzw. 2 Std. bei 220°C geschüttelt.

Beispiel	Chrom-Gehalt	Dichte nach Schütteln bei 190°C [g/l]	Dichte nach Schütteln bei 220°C [g/l]
28	0,001 Mol/100 ml	80	40
29	0,002 Mol/100 ml	90	50
30	0,005 Mol/100 ml	100	60
31	0,01 Mol/100 ml	115	70

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)